



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 571 882 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 93108106.1

⑤① Int. Cl.⁵: C08F 10/00, C08F 4/62

⑳ Anmeldetag: 18.05.93

③② Priorität: 26.05.92 DE 4217378

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.12.93 Patentblatt 93/48

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

D-65926 Frankfurt(DE)

⑦② Erfinder: Herrmann, Hans-Friedrich, Dr.
Im Steinfeld 3

W-6100 Darmstadt(DE)

Erfinder: Böhm, Ludwig, Dr.

Leonhardstrasse 36

W-6234 Hattersheim am Main(DE)

Erfinder: Voigt, Hartmut

Grüner Weg 22c

W-6240 Königstein/Taunus(DE)

Erfinder: Spaleck, Walter, Dr.

Sulzbacher Strasse 63

W-6237 Liederbach(DE)

Erfinder: Hohner, Gerd, Dr.

Adolf-von-Baeyer-Strasse 26

W-8906 Gersthofen(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyolefinwachsen.

⑤⑦ Durch Polymerisation von Olefinen in einem niedrigsiedenden Suspensionsmittel, insbesondere Propan, in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators erhält man Polyolefinwachse, die ohne weitere Aufbereitungsschritte verwendet werden können.

EP 0 571 882 A2

BEST AVAILABLE COPY

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinwachsen mit niedrigem Restaschegehalt.

Polyolefinwachse, insbesondere Polyethylenwachse, haben Bedeutung für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten. Insbesondere hochkristalline Wachse finden steigendes Interesse als Beimischung für abriebfeste Druckfarben, Lackmattierung und zur Herstellung von emulgierbaren Wachsen für Putzmittel.

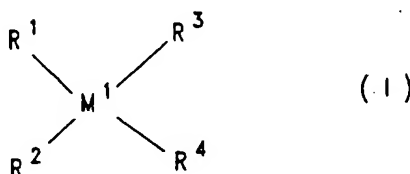
Die Herstellung von Wachsen bei einer Temperatur unterhalb von 100 °C mit Metallocen-Katalysatoren in einem Suspensionsverfahren ist bekannt (vgl. US 5,023,388; US 4,962,262; US 4,962,248; US 5,081,322; EP 416 566 und DE 41 34 088). Ein Problem der bekannten Verfahren, insbesondere bei der Herstellung von Ethylencopolymer- Wachsen, ist die Löslichkeit oder Quellung der hergestellten Produkte im Suspensionsmittel. Alle konventionell verwendeten Suspensionsmittel wie Hexan, Octan oder aromatenfreie Dieselöle lösen bereits bei 50 - 90 °C erhebliche Wachsanteile und vermögen oberhalb von 120 °C Wachse vollständig zu lösen.

Bekannt ist auch die Herstellung von Wachsen in einem Lösungsverfahren mit einem geträgerten Titan/Magnesium-Katalysator bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C (vgl. US 3,951,935). Die Abtrennung der hochsiedenden Lösemittel vom Produkt ist jedoch aufwendig und verursacht hohe Kosten. Im Temperaturbereich von 50 bis 90 °C erfordern diese Katalysatoren zur Regelung der Polymermolmasse einen sehr hohen Wasserstoff-Partialdruck, welcher die Polymerisationsaktivität sehr stark verringert.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, in welchem die Wachs-Produkte in fester Form entstehen und einfach vom Suspensionsmittel abgetrennt werden können, sowie einen Katalysator für dieses Verfahren, welcher eine hohe Wasserstoff-Ansprechbarkeit und hohe Aktivität besitzt, sodaß eine Katalysator-Abtrennung entfallen kann.

Es wurde festgestellt, daß Polyolefinwachse bei Temperaturen bis 80 °C in flüssigem Propan unlöslich sind. Ferner wurde festgestellt, daß in flüssigem Propan eine Polymerisation mit hochaktiven Metallocen-Katalysatoren möglich ist.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefinwachses durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen oder Diolefinen bei einer Temperatur von -40 bis 100 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 120 bar, in Suspension und in Gegenwart eines Katalysators bestehend aus einem Metallocen und einem Cokatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I



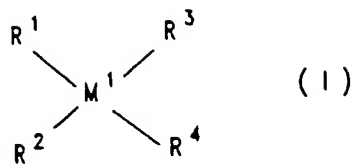
ist, worin M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

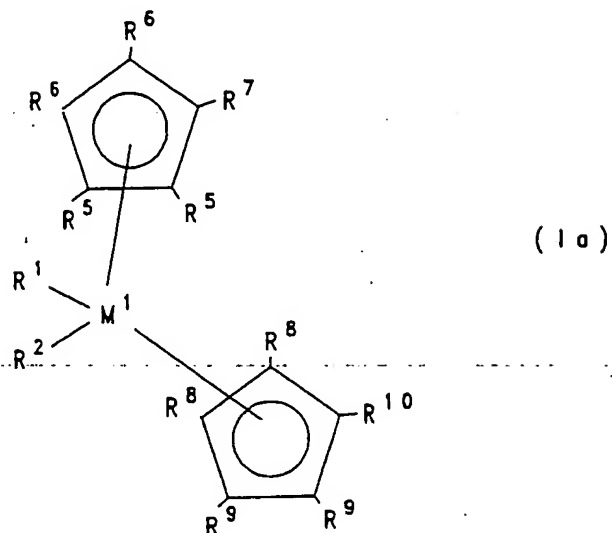
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, welcher mit dem Zentralatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann, oder einer der Reste R³ und R⁴ ein substituiertes Stickstoffatom ist,

und als Suspensionsmittel niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 C-Atomen oder niedrigsiedende halogenierte Kohlenwasserstoffe dienen.

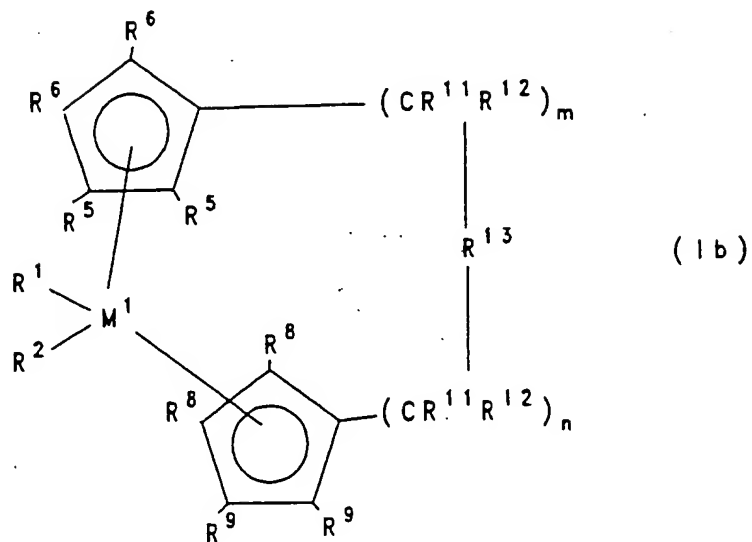
Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Metallocen (Komponente A) und einem Cokatalysator (Komponente B). Das Metallocen ist eine Verbindung der Formel I



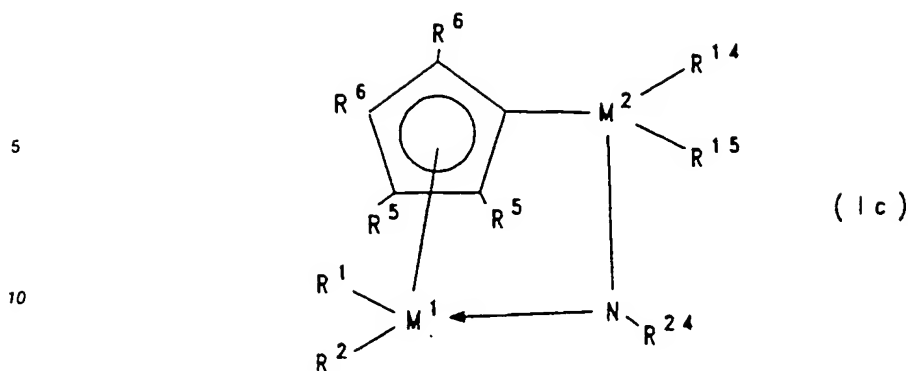
Diese Formel umfaßt auch Verbindungen der Formel Ia



der Formel Ib



und der Formel Ic

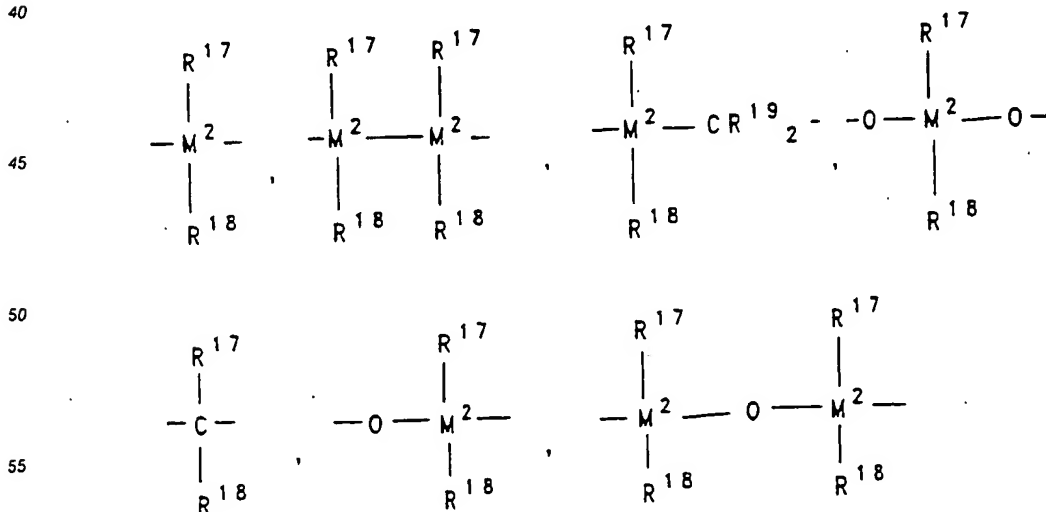


15 In den Formeln I, Ia, Ib und Ic ist M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder Vlb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Zirkon und Hafnium.

R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₁₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₁₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₁₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Methyl.

R³ und R⁴ sind gleich oder verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann. Bevorzugt sind R³ und R⁴ Cyclopentadienyl, Indenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen oder miteinander verbrückt sein können. Außerdem kann einer der Reste R³ und R⁴ ein substituiertes Stickstoffatom sein, wobei R²⁴ die Bedeutung von R¹⁷ hat und vorzugsweise Methyl, t-Butyl oder Cyclohexyl ist.

30 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, einen -NR¹⁶₂-, -SR¹⁶-, -OSiR¹⁶₃-, -SiR¹⁶₃-, oder -PR¹⁶₂-Rest, worin R¹⁶ eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe oder C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, ist, oder je zwei benachbarte Reste R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ oder R¹⁰ bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders bevorzugte Liganden sind die substituierten Verbindungen der Grundkörper Indenyl, Fluorenyl und Cyclopentadienyl. R¹³ ist



= BR¹⁷, = AlR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂ = NR¹⁷, = CO, = PR¹⁷ oder = P(O)R¹⁷ wobei R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₃₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R¹⁷ und R¹⁸ oder R¹⁷ und R¹⁹ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

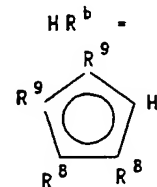
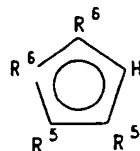
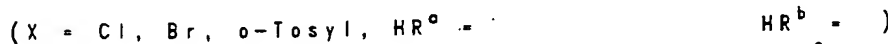
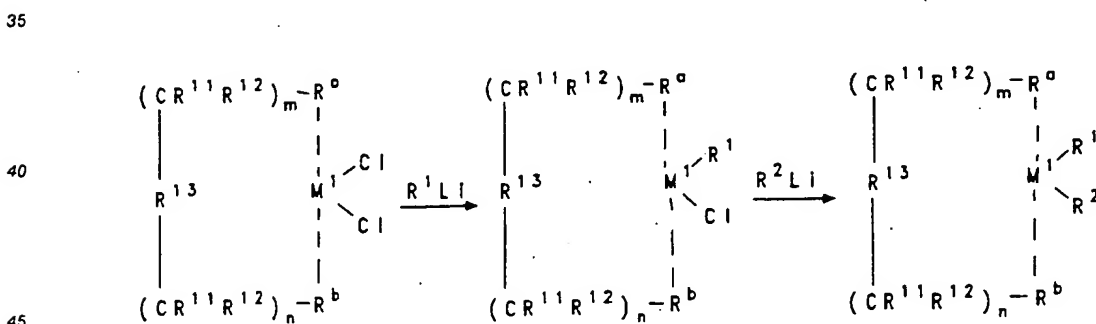
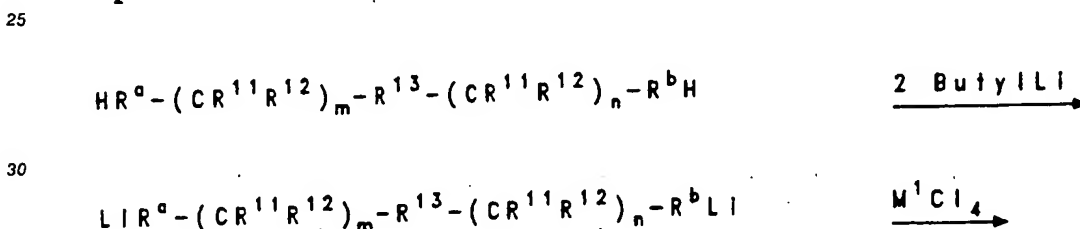
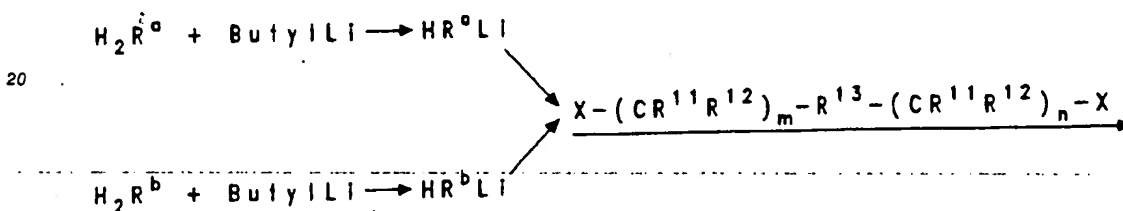
M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

R¹³ ist vorzugsweise = CR¹⁷R¹⁸, = SiR¹⁷R¹⁸, = GeR¹⁷R¹⁸, -O-, -S-, = SO, = PR¹⁷ oder = P(O)R¹⁷.

R¹¹ und R¹² sind gleich oder verschieden und haben die für R¹⁷ genannte Bedeutung. m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

R¹⁴ und R¹⁵ haben die Bedeutung von R¹⁷ und R¹⁸.

Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hergestellt werden:



Das Metallocen ist ein unsubstituierter oder substituierter Cyclopentadienylkomplex des Titans, Zirkons oder Hafniums, vorzugsweise des Zirkons oder Hafniums. Beispiele für bevorzugt geeignete Metallocene sind: Bis(cyclopentadienyl)zirkondichlorid.

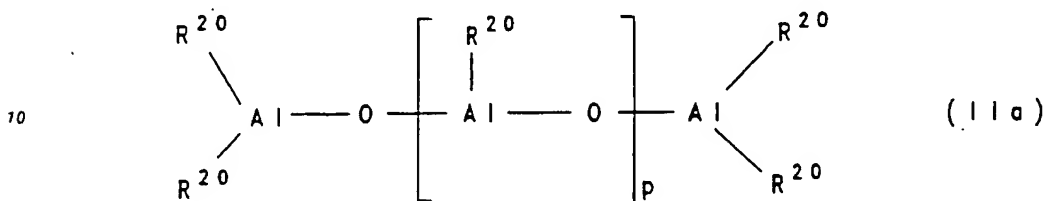
- Bis(methylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Bis(butylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Bis(alkylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 5 Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Bis(1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Bis(indenyl)zirkondichlorid,
 Bis(1-methylindenyl)zirkondichlorid,
 10 Bis(2-methylindenyl)zirkondichlorid,
 Bis(4-methylindenyl)zirkondichlorid,
 Bis(5-methylindenyl)zirkondichlorid,
 Bis(2-methyl-4,6-di-i-propyl-indenyl)zirkondichlorid,
 Bis(alkylindenyl)zirkondichlorid,
 15 Bis(cyclopentadienyl)zirkondimethyl,
 Bis(cyclopentadienyl)zirkondibenzyl,
 sowie weitere bevorzugte Metallocene:
 Dialkylsilylbis(indenyl)zirkondichlorid,
 Alkylalkylenbis(indenyl)zirkondichlorid,
 20 Alkylenbis(indenyl)zirkondichlorid,
 Diarylalkylenbis(indenyl)zirkondichlorid,
 Alkylenbis(indenyl)hafniumdichlorid,
 Diarylsilylbis(indenyl)zirkondichlorid,
 (Aryl)(alkyl)bis(indenyl)zirkondichlorid,
 25 Dialkylgermylbis(indenyl)zirkondichlorid,
 (Alkyl)(alkenyl)silylbis(indenyl)zirkondichlorid,
 (Aryl)(alkenyl)silylbis(indenyl)zirkondichlorid,
 Dimethylsilylbis(indenyl)zirkondichlorid,
 Ethylenbis(indenyl)zirkondichlorid,
 30 Diphenylsilylbis(indenyl)zirkondichlorid,
 Dimethylgermylbis(indenyl)zirkondichlorid,
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-bis(1-tetrahydroindenyl)zirkondichlorid,
 Ethylen-bis(1-tetrahydroindenyl)zirkondichlorid,
 35 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)zirkondichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-tetrahydroindenyl)zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Ethylen-bis(1-indenyl)zirkondichlorid,
 40 Dimethylsilyl-bis(1-indenyl)zirkondichlorid,
 Diphenylsilyl-bis(1-indenyl)zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-bis(1-indenyl)zirkondimethyl,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)zirkondichlorid,
 Phenylmethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)-zirkondichlorid,
 45 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-ethylindenyl)-zirkondichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-i-propylindenyl)-zirkondichlorid,
 Ethylen-bis-1-(4,7-dimethyl-indenyl)zirkondichlorid,
 sowie außerdem verwendbare Metallocene:
 Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 50 Dimethylsilyl(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Isopropyliden(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Isopropyliden(1-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 Besonders bevorzugt verwendet werden Ethylenbis(indenyl)zirkondichlorid, Bis(indenyl)zirkondichlorid,
 Dimethylsilylbis(indenyl)zirkondichlorid, Bis(cyclopentadienyl)zirkondimethyl, Bis(methylcyclopentadienyl)-
 55 zirkondichlorid, Bis(butylcyclopentadienyl)zirkondichlorid und Bis(cyclopentadienyl)zirkondichlorid.

Prinzipiell ist als Cokatalysator jede Verbindung geeignet, die auf Grund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und dieses stabilisieren kann ("labile Koordination"). Darüber hinaus soll der Cokatalysator oder das aus ihm gebildete Anion keine weiteren Reaktionen mit dem

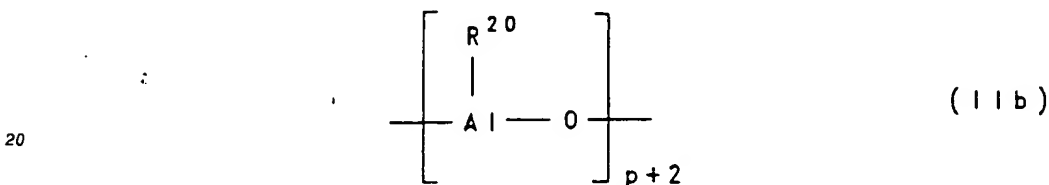
Metalloccenkation eingehen.

Der Cokatalysator (=Komponente B) des erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysators ist vorzugsweise ein Aluminoxan oder eine andere aluminiumorganische Verbindung. Das Aluminoxan ist eine Verbindung der Formel IIa für den linearen und/oder Formel IIb für den cyclischen Typ

5



15



20

In diesen Formeln bedeutet R^{20} eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Butyl oder Isobutyl, insbesondere Methyl oder Butyl, und p ist eine ganze Zahl von 4 bis 30, bevorzugt 10 bis 20, wobei die Reste R^{20} auch verschieden sein können. Besonders bevorzugt sind Methylaluminoxan und Methylbutylaluminoxan mit einem Verhältnis Methyl : Butyl = 100:1 bis 1:1, wobei Butyl n-Butyl oder i-Butyl oder n-Butyl/i-Butyl-Gemische bedeuten soll und die Reste eine beliebige, bevorzugt statistische Verteilung besitzen.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.

Eine Möglichkeit ist die vorsichtige Zugabe von Wasser zu einer verdünnten Lösung eines Aluminiumtrialkyls oder eines Gemisches verschiedener Aluminiumtrialkyle, indem die Lösung des Aluminiumtrialkyls, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kleinen Portionen Wasser umgesetzt werden. Dies geschieht vorzugsweise unter Kühlung und intensivem Mischen, beispielsweise mittels eines Hochgeschwindigkeitsrührers. Die bei einer derartigen Umsetzung entstehenden unlöslichen Aluminoxane können ebenfalls als Katalysatorkomponente B verwendet werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung von geträgerten Aluminoxanen, indem beispielsweise das Trägermaterial unter Inertbedingungen in der Lösung mindestens eines Aluminiumalkyls suspendiert und diese Suspension mit Wasser hydrolysiert wird.

Das Trägermaterial ist ein Oxid des Siliciums oder Aluminiums, welches zusätzlich ein oder mehrere andere Oxide der Elemente Al, K, Mg, Na, Si, Ti, Zr enthalten kann und/oder dessen Oberfläche durch Umsetzung mit Alkylsilanen, Alkylhalogensilanen, Alkoxysilanen, Silazanen oder anderen Alkylverbindungen hydrophobiert sein kann. Das Trägermaterial kann vor dem Einsatz im Vakuum, in einem Ofen, in einem beheizten Fließbett oder auf andere Weise von adsorbiertem Wasser und Sauerstoff befreit werden. Das so vorbehandelte Trägermaterial besitzt einen Rest-Wassergehalt, welcher durch Glühen während 2 h bei 1000 °C entfernt werden kann, von kleiner 3 Gew.-%.

Zur Herstellung eines geträgerten Aluminoxans wird das Trägermaterial unter Inertbedingungen in die Lösung mindestens eines Aluminiumalkyls der Formel AlR^{21}_3 , worin R^{21} eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Fluorarylgruppe oder ein Wasserstoffatom, bevorzugt Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl bedeutet, einträgt und durch Rühren oder dergleichen suspendiert. Das Trägermaterial wird in einer Menge von weniger als 100 g, bevorzugt weniger als 50 g pro mol Aluminiumalkyl eingesetzt. Die Lösemittelmenge wird so gewählt, daß bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% Trägermaterial suspendiert werden. Dabei sind neben den bekannten aromatischen Lösemitteln wie Toluol auch aliphatische Lösemittel wie Pentan, Hexan, Heptan, n-Decan oder aromatenfreie Dieselöle (Siedepunkte im Bereich von 60 °C bis 300 °C) verwendbar.

Die Suspension des Trägermaterials wird bei einer Temperatur von -20 °C bis +60 °C unter Kühlung und intensivem Mischen vorsichtig mit Wasser oder mit Lösungen, Mischungen oder Emulsionen von Wasser in anderen Lösemitteln versetzt, wobei die Wassermenge kontinuierlich oder diskontinuierlich in

kleinen Portionen zudosiert wird. Die Gesamtmenge Wasser beträgt 50 bis 100 mol-%, bevorzugt 50 bis 80 mol-%, bezogen auf ein mol Aluminium der vorgelegten Aluminiumalkylverbindung.

Bei einem anderen Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfat-pentahydrat in Toluol aufgeschlämmt und in einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa -20 °C mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-
 5 Atome etwa 1 mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über 30 °C ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von dem Kupfersulfat abfiltriert und das Toluol unter Vakuum abdestilliert.

Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von -10 bis 100 °C in einem inerten
 10 aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöstes Aluminiumtrialkyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen zur Reaktion bringt. Bevorzugt werden Heptan und Toluol sowie Aluminiumsulfat. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösemittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1:1 bis 50:1 - vorzugsweise 5:1 - und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkans kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden - vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

15 Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 16 bzw. 18 mol H_2O /mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Nachstehend ein Beispiel zur Herstellung von Methylaluminoxan:

20 37,1 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (0,056 mol, entsprechend 1 mol H_2O) wurden in 250 cm³ Toluol suspendiert, mit 50 cm³ Trimethylaluminium (0,52 mol) versetzt und bei 20 °C zur Reaktion gebracht. Nach 30 Stunden Reaktionszeit sind ca. 1 mol Methan entwickelt worden. Anschließend wurde die Lösung vom festen Aluminiumsulfat abfiltriert. Durch Abziehen des Toluols wurden 19,7 g Methylaluminoxan erhalten. Die Ausbeute betrug 63% d.Th.. Die kryoskopisch in Benzol bestimmte mittlere Molmasse lag bei 1170. Die
 25 Anzahl der $(\text{Al}(\text{R}^{20})-\text{O})$ -Einheiten errechnete sich zu 20,2. Der mittlere Oligomerisationsgrad betrug also ca. 20.

Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxanen besteht darin, Aluminiumtrialkyl in dem im Polymerisationskessel vorgelegten Suspensionsmittel, vorzugsweise im flüssigen Monomeren, zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

30 Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind. Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetztem Aluminiumtrialkyl, das in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Das Aluminoxan wird entweder als Lösung oder als Suspension aus den oben beschriebenen Herstellungsverfahren verwendet.

35 Weiterhin brauchbare aluminiumorganische Verbindungen sind solche der Formeln $\text{AlR}^{21}_2\text{H}$, AlR^{21}_3 , $\text{AlR}^{21}_2\text{Cl}$, $\text{Al}_2\text{R}^{21}_3\text{Cl}_3$ und $\text{AlR}^{21}_2\text{Cl}_2$, worin R^{21} eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Fluorarylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeutet. Beispiele für R^{21} sind Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl oder n-Octyl.

Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysators kann durch Umsetzung der
 40 Übergangsmetall-Verbindung mit der aluminiumorganischen Verbindung auf verschiedene Weise geschehen:

1) Die aluminiumorganische Verbindung wird in einem geeigneten Lösemittel, wie beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Dichlormethan mit der Übergangsmetall-Verbindung bei einer Temperatur von -20 ° bis + 120 °C, bevorzugt bei 15 ° bis 40 °C, durch intensives Mischen, beispielsweise durch
 45 Verrühren, zusammengebracht. Das molare Verhältnis Al: M^1 beträgt dabei 1:1 bis 10000: 1, bevorzugt 10: 1 bis 2000: 1, und die Reaktionszeit 5 bis 120 Minuten, bevorzugt 10 bis 30 Minuten, bei einer Aluminium-Konzentration von größer 0,01 mol/dm³, bevorzugt größer 0,5 mol/dm³ unter Inertgas.

2) Ein unlösliches oder geträgertes Aluminoxan wird als Suspension mit einem Gehalt von 1 bis 40 Gew%, bevorzugt mit 5 bis 20 Gew%, in einem aliphatischen, inerten Suspensionsmittel wie n-Decan, Hexan, Heptan oder Dieselöl mit der feingemahlenden Übergangsmetall-Verbindung oder ihrer Lösung in einem inerten Lösemittel wie Toluol, Hexan, Heptan oder Dichlormethan in einem molaren Verhältnis Al: M^1 von 1:1 bis 10000 : 1, bevorzugt von 10 : 1 bis 2000 : 1, bei einer Temperatur von -20 ° bis + 120 °C, bevorzugt 15 ° bis 40 °C, während einer Reaktionszeit von 5 bis 120 Minuten, bevorzugt 10 bis 30 Minuten, unter intensivem Mischen umgesetzt.

55 Während der Reaktion zur Herstellung des Katalysators treten insbesondere bei der Verwendung von Metallocenen mit Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich Veränderungen in der Farbe der Reaktionsmischung auf, an deren Verlauf sich der Fortgang der Reaktion verfolgen läßt.

Der so hergestellte Katalysator wird entweder als Suspension direkt zur Polymerisation eingesetzt oder durch Filtration oder Dekantieren abgetrennt und mit einem inerten Suspensionsmittel wie Toluol, n-Decan, Hexan, Heptan, Dieselöl, Dichlormethan gewaschen. Nach einer derartigen Wäsche kann er im Vakuum getrocknet und als Pulver oder noch mit Lösemittel behaftet wieder resuspendiert als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel, wie beispielsweise Toluol, Hexan, Heptan, Dieselöl oder Dichlormethan in das Polymerisationssystem dosiert werden.

Der gemäß 1) oder 2) hergestellte Katalysator kann auch vorpolymerisiert verwendet werden oder das Metallocen kann auf einen Träger aufgebracht eingesetzt werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt eines der zu polymerisierenden Olefine verwendet. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Silica-
gel, Aluminiumoxid, festes Aluminoxan oder andere organische oder anorganische Trägermaterialien.
Geeignet ist auch ein Polyolefin-Träger.

Als Cokatalysatoren können anstelle der aluminiumorganischen Verbindungen auch Verbindungen der Formeln $R^{22}_xNH_4-xBR^{23}_4$, $R^{22}_xPH_4-xBR^{23}_4$, $R^{22}_3CBR^{23}_4$ oder BR^{23}_3 verwendet werden. In diesen Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, die Reste R^{22} sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C_1 - C_{10} -Alkyl- oder C_6 - C_{18} -Aryl oder zwei Reste R^{22} bilden zusammen mit dem sie verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R^{23} sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für C_6 - C_{18} -Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann. Insbesondere steht R^{22} für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und R^{23} für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis-trifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder Toly.

Diese Cokatalysatoren sind insbesondere geeignet in Kombination mit Metallocenen der Formel I, wenn R^1 und R^2 eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine Aryl- oder Benzylgruppe, vorzugsweise Methylgruppe, bedeuten. Die Derivatisierung zu den Metallocenen der Formel I kann nach literaturbekannten Methoden, beispielsweise durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln wie Methylolithium erfolgen (vgl. Organometallics 9 - (1990) 1539; J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6263).

Bei Verwendung der vorgenannten Cokatalysatoren besteht der eigentliche (aktive) Polymerisationskatalysator aus dem Reaktionsprodukt von Metallocen und einer der genannten Verbindungen. Daher wird zunächst dieses Reaktionsprodukt bevorzugt außerhalb des Polymerisationsreaktors in einem separaten Schritt unter Verwendung eines geeigneten Lösemittels, wie beispielsweise Toluol, hergestellt.

Als Monomere werden lineare oder verzweigte Olefine oder Diolefine mit 2 bis 18 C-Atomen eingesetzt. Beispiele hierfür sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 2-Methyl-1-propen, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, Styrol, Cyclopenten, Cyclohexen, 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,4- oder 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien. Bevorzugt ist die Polymerisation von Ethylen oder Propylen sowie die Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit einem Olefin mit 3 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt hergestellte Copolymerwachse sind Ethylen/Propylen-, Ethylen/1-Buten-, Ethylen/1-Hexen-, und Ethylen/Propylen-/1-Buten-Terpolymerwachse.

Die Polymerisation wird diskontinuierlich oder kontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt, wobei durch den nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität beliebige Verweilzeiten realisiert werden können.

Die Temperatur beträgt 0 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 80°C. Polymerisiert werden 70 bis 100, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, Ethylen oder Propylen und 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, von mindestens einem Comonomer.

Als Molmassenregler wird Wasserstoff zugegeben, wobei der Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 0,05 bis 50 bar, vorzugsweise 0,1 bis 25 bar, insbesondere 0,2 bis 10 bar liegt. Das Molverhältnis der Olefine zu Wasserstoff beträgt 2 bis 200, vorzugsweise 4 bis 50. Weiterhin kann die Polymerisationstemperatur verändert werden. Breit verteilte Polymere sind zugänglich durch einen mehrstufigen Prozess oder durch Verwendung von Mischungen von mehreren Katalysatoren. Darüber hinaus wird die in dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Polymer-Molmasse durch die Art der verwendeten Katalysator-Komponente A und durch das Al/M^1 -Verhältnis des Katalysator-Systems bestimmt.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 120 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei wird die Übergangsmetallkomponente in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-7} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-6} mol M^1 pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Der Cokatalysator wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, bevorzugt 10^{-4} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet, bezogen auf den Gehalt an Aluminium. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Als Suspensionsmittel dienen niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 C-Atomen, wie beispielsweise Propan, i-Butan, n-Butan, oder niedrigsiedende halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispiels-

weise Methylenchlorid sowie deren Gemische untereinander und gegebenenfalls mit anderen Suspensionsmitteln, wie Heptan, Octan, Dieselölen, Toluol oder mit Olefinen, wie oben beschrieben. Bevorzugt werden Propan, n-Butan oder i-Butan verwendet, insbesondere Propan.

Zur Polymerisation kann vor der Zugabe des Katalysators zusätzlich eine andere Aluminiumalkylverbindung wie z.B. Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisations-systems in einer Konzentration von 1 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt zugegeben werden. Darüber hinaus können diese Verbindungen auch zusätzlich zur Regelung der Molmasse eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäß hergestellte Polyolefinwachs wird vom Suspensionsmittel abgetrennt und getrocknet.

Erfindungsgemäß hergestellte Polyethylenwachse bestehen zu 100 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Ethyleneinheiten und zu 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von einem anderen Olefin, Diolefin oder anderem ungesättigten Kohlenwasserstoff, insbesondere Propylen, 1-Buten, 2-Buten oder 1-Hexen ableiten. Sie besitzen eine Molmasse M_w von ca. 500 bis ca. 50000, vorzugsweise ca. 2000 bis ca. 20000. Die Molmassenverteilung (Polydispersität) M_w/M_n ist außerordentlich eng und beträgt ca. 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4. Die Viskositätszahl des Wachses liegt im Bereich von 2 bis 100 cm³/g. Der Schmelzbereich des Wachses ist von ca. 126 bis 131 °C für ein Homopolymerisat durch Copolymerisation beliebig hinunter bis ca. 80 bis 90 °C einstellbar.

Erfindungsgemäß hergestellte Polypropylenwachse bestehen zu 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Propyleneinheiten und zu 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von Ethylen oder einem der anderen oben beschriebenen Olefine ableiten. Sie besitzen eine Molmasse M_w von 1000 bis 50000 g/mol, bevorzugt 8000 bis 45000 g/mol, eine Polydispersität M_w/M_n von 1,8 bis 5, bevorzugt 2 bis 4, eine Viskositätszahl von 2 bis 100 cm³/g, bevorzugt

10 bis 60 cm³/g, einen Schmelzpunkt von 50 bis 150 °C, bevorzugt 70 bis 140 °C, einen Tropfpunkt von 60 bis 150 °C, bevorzugt 80 bis 150 °C, eine Schmelzviskosität von 100 bis 80000 mPa.s, bevorzugt 120 bis 10000 mPa.s bei 170 °C und eine statistische Verteilung der Gomonomereinheiten in der Polymerkette.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Anwendung von Katalysatorsystemen, welche bei Temperaturen von 0 bis 100 °C auch bei Regelung mit Wasserstoff eine sehr hohe Aktivität besitzen. Dadurch entfällt die Katalysatorzersetzung oder Reinigung der Produkte nach der Polymerisation.

Darüber hinaus ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren, Katalysatorsysteme zu verwenden, welche Produkte mit statistischer Gomonomer-Verteilung oder speziellen isotaktischen oder syndiotaktischen Sequenzlängen oder Copolymerisate mit speziellen Comonomeren in einem kostengünstigen Verfahren zugänglich machen.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die einfache Abtrennung von Restmengen des Suspensionsmittels, welche häufig dem Produkt anhaften. Bei Verwendung von Propan als Suspensionsmittel lassen sich Restmengen bereits durch Entspannen auf Normaldruck entfernen.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die gute Wasserstoff-Ansprechbarkeit der erfindungsgemäßen Katalysatoren. Verglichen mit anderen Katalysatorsystemen wird ein geringerer Wasserstoff-Partialdruck zum Erreichen der wachstypischen Polymermolmassen erforderlich.

Ein weiterer wesentlicher ökonomischer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die geringe Hydrierwirkung der erfindungsgemäßen Katalysatoren, wodurch die Polymerausbeute, bezogen auf die eingesetzten Olefine, verbessert wird. Dadurch müssen weniger hydrierte Nebenprodukte aus dem Gasraum des Polymerisations-Systems abgetrennt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.
Es bedeuten

VZ = Viskositätszahl in cm^3/g

M_w = Molmassengewichtsmittel

5 M_n = Molmassenzahlenmittel

M_w/M_n = Polydispersität

} { ermittelt durch

Gelpermeationschromatographie

(Zahlenangaben in g/mol)

10 SV = Schmelzviskosität, ermittelt mittels

Rotationsviskosimeter bei 170°C

SD = Schüttdichte des Polymerpulvers in g/dm^3

15 Schmelzpunkte, Kristallisationspunkte, deren Halbwertsbreiten, die Schmelz- und Kristallisationsenthalpien sowie die Glastemperaturen (T_g) wurden durch DSC-Messungen ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit) bestimmt.

20 Beispiele

Alle Glasgeräte wurden im Vakuum ausgeheizt und mit Argon oder Stickstoff gespült. Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden unter Argon jeweils frisch über Na/K-Legierung destilliert und in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt.

25 Die angegebenen Polymerschmelzpunkte sind einer DSC-Messung für 2. Aufschmelzen ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) entnommen. Der Isotaktische Index wurde aus FT-IR-Spektren ohne vorherige Extraktion der Probe über das Intensitätsverhältnis der Banden bei 998 cm^{-1} und 972 cm^{-1} gemäß Dechant, "UR-spektroskopische Untersuchungen von Polymeren", Akademie Vlg., Berlin 1972, bestimmt.

30 Methylaluminoxan wurde für die Vergleichsbeispiele als 10%ige Toluol-Lösung im Handel bezogen und enthielt gemäß Aluminium-Bestimmung $36\text{ mg Al}/\text{cm}^3$. Der mittlere Oligomerisationsgrad gemäß Gefrierpunktserniedrigung in Benzol betrug $n = 20$. Die Aluminium-Bestimmung erfolgte nach Hydrolyse durch Wasser und Schwefelsäure durch komplexometrische Titration nach Schwarzenbach.

35 Beispiel 1

Zur Herstellung des Katalysators wurden $5\text{ mg rac-Ethylenbis(indenyl)-zirkondichlorid}$ in 20 cm^3 toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (entsprechend 27 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen mit dem Methylaluminoxan umgesetzt.

40 Parallel hierzu wurde ein trockener mit Stickstoff gespülter 16 dm^3 -Kessel mit 4 kg Propan gefüllt und bei 30°C $1,5\text{ bar Wasserstoff}$ sowie $4,5\text{ bar Ethylen}$ zudosiert. 30 cm^3 der toluolischen Methylaluminoxan-Lösung wurden über eine Druckschleuse zugegeben, der Reaktorinhalt auf 70°C aufgeheizt und bei 100 Upm gerührt. Nach 20 min wurde die Polymerisation bei 250 Upm durch Zugabe des Katalysators über die Druckschleuse gestartet. Die Polymerisationstemperatur wurde durch Kühlen auf 70°C geregelt und der

45 Gesamtdruck durch Nachdosieren von Ethylen auf 31 bar konstant gehalten. Nach 1 h Polymerisationszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Isopropanol abgebrochen und der Reaktor entspannt und geöffnet. Nach Trocknung des Produkts wurden $0,45\text{ kg}$ frei-fließendes Pulver mit einer VZ von $28\text{ cm}^3/\text{g}$ und einem Schmelzpunkt (DSC) von 126°C erhalten. Die DSC-Schmelzenthalpie betrug 241 J/g . Der d_{50} einer Siebanalyse lag bei $150\text{ }\mu\text{m}$. Die Viskosität der Schmelze bei 140°C betrug $1470\text{ mPa}\cdot\text{s}$.

50

Beispiel 2

Zur Herstellung des Katalysators wurden $6\text{ mg Bis(indenyl)zirkondichlorid}$ in 20 cm^3 toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (entsprechend 27 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen mit dem Methylaluminoxan umgesetzt.

55 Parallel hierzu wurde ein trockener mit Stickstoff gespülter 16 dm^3 -Kessel mit 4 kg Propan gefüllt und auf 70°C temperiert. Bei dieser Temperatur wurden $0,5\text{ bar Wasserstoff}$ und 30 cm^3 der toluolischen Methylaluminoxan-Lösung über eine Druckschleuse zugegeben und der Ansatz bei 100 Upm gerührt. Der

Druck wurde mit Ethylen auf einen Gesamtdruck von 31 bar ergänzt und die Polymerisation bei 250 Upm durch Zugabe des Katalysators über die Druckschleuse gestartet. Die Polymerisationstemperatur wurde durch Kühlen auf 70 °C geregelt und der Gesamtdruck durch Nachdosieren von Ethylen konstant gehalten. Nach 1 h Polymerisationszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Isopropanol gestoppt und der Reaktor entspannt und geöffnet. Nach Trocknung des Produkts wurden 0,45 kg frei-fließendes Wachs-Pulver mit einer VZ von 17 cm³/g erhalten. Die Schmelzviskosität bei 140 °C betrug 240 mPa.s.

Beispiel 3

Zur Herstellung des Katalysators wurden 4,2 mg rac-Dimethylsilylbis(indenyl)-zirkondichlorid in 20 cm³ toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (entsprechend 27 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen mit dem Methylaluminoxan umgesetzt. Parallel hierzu wurde ein trockener mit Stickstoff gespülter 16 dm³-Kessel mit 2,5 kg Propan sowie 1,4 kg Propylen gefüllt und bei 30 °C 1,5 bar Wasserstoff zudosiert. 30 cm³ der toluolischen Methylaluminoxan-Lösung wurden über eine Druckschleuse zugegeben, der Reaktorinhalt auf 70 °C erwärmt und bei 100 Upm gerührt. Die Polymerisation wurde bei 250 Upm durch Zugabe des Katalysators über die Druckschleuse gestartet. Die Polymerisationstemperatur wurde durch Kühlen auf 70 °C geregelt. Nach 1 h Polymerisationszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Isopropanol gestoppt und der Reaktor entspannt und geöffnet. Nach Trocknung des Produkts wurden 0,45 kg PP-Wachs-Pulver mit einer VZ von 14 cm³/g und einem Schmelzpunkt (DSC) von 133 °C erhalten. Die DSC-Schmelzenthalpie betrug 95,7 J/g und der Isotaktische Index gemäß IR 87%. Die Schmelzviskosität bei 170 °C betrug 100 mPa.s.

Beispiel 4

Zur Herstellung des Katalysators wurden 4,9 mg rac-Ethylenbis(indenyl)-zirkondichlorid in 20 cm³ toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (entsprechend 27 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen mit dem Methylaluminoxan umgesetzt. Parallel hierzu wurde ein trockener mit Stickstoff gespülter 16 dm³-Kessel mit 2,5 kg Propan sowie 1 kg Propylen gefüllt und bei 30 °C 1,5 bar Wasserstoff sowie 5,5 bar Ethylen zudosiert. 30 cm³ der toluolischen Methylaluminoxan-Lösung wurden über eine Druckschleuse zugegeben, der Reaktorinhalt auf 70 °C erwärmt und bei 100 Upm gerührt. Die Polymerisation wurde bei 250 Upm durch Zugabe des Katalysators über die Druckschleuse gestartet. Die Polymerisationstemperatur wurde durch Kühlen auf 70 °C geregelt und der Gesamtdruck durch Nachdosieren von Ethylen auf 34 bar konstant gehalten. Nach 1 h Polymerisationszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Isopropanol gestoppt und der Reaktor entspannt und geöffnet. Nach Vacuumtrocknung des Produkts wurden 2,70 kg Copolymer-Wachs mit einer VZ von 37 cm³/g, einem Schmelzpunkt (DSC) von 87 °C erhalten. Die DSC-Schmelzenthalpie betrug 70,4 J/g. Die Schmelzviskosität bei 140 °C betrug 6100 mPa.s.

Beispiel 5

Herstellung vom geträgertem Aluminoxan:

In einem 16 dm³ Rührreaktor wurden unter Inertbedingungen 6 dm³ aromatenfreies Dieselöl (Sdp. 100-120 °C) vorgelegt, 0,60 dm³ Trimethylaluminium (6,24 mol) zugegeben und auf 25 °C temperiert. In diesen Reaktor wurden über einen Feststoff-Trichter 240 g Silicagel (®Aerosil R 812; Degussa AG), die zuvor bei 120 °C in einem Argon-Wirbelbett getrocknet wurden, zudosiert und mit Hilfe des Rührers und eines Umpump-Systems homogen suspendiert. Das Umpump-System saugte den Reaktorinhalt über einen Anschluß am Reaktorboden mit einer Pumpe an, drückte diesen in einen Mischer und von dort durch eine Steigleitung über einen Wärmetauscher in den Reaktor zurück. Der Mischer war so gestaltet, daß in dem Zulauf durch einem verengten Rohrquerschnitt eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit entstand, in dessen Turbulenzzone axial und entgegen der Strömungsrichtung eine dünne Zuleitung geführt war, durch welche in zeitlichen Abständen unter 40 bar Argon jeweils eine definierte Menge Wasser eingespeist werden konnte. Am Mischer wurden während 4 h insgesamt 92 g Wasser in Portionen von 0,1 cm³ alle 15 s zudosiert. Nach vollständiger Zugabe des Wassers bei einer Reaktor-Innentemperatur von 25 °C wurde das Umpump-System abgestellt und der Reaktorinhalt bei 25 °C noch 5 h gerührt.

Das so hergestellte geträgerte Aluminoxan wurde als eine 12 Gew%ige Suspension in Dieselöl (Sdp. 100-120 °C) eingesetzt. Der Aluminium-Gehalt betrug 1,06 mmol Al pro cm³ Suspension. Der isolierte Feststoff enthielt 31 Gew% Al. Das Suspensionsmittel enthielt weniger als 0,1 Gew% Aluminium.

Herstellung des Katalysators:

5 cm³ der Suspension des geträgerten Aluminioxans wurden unter Argon in eine G3-Schlenktritte eingefüllt und abfiltriert. Der verbliebene Feststoff wurde in 20 cm³ eines aromatenfreien inerten Dieselöls (Sdp. 100 bis 120 °C) resuspendiert. Zu dieser Suspension wurden 2,5 cm³ einer 1/250 molaren Lösung von Bis(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid in absolutem Toluol zudosiert und 1/4 h bei 30 °C verrührt. Anschließend wurde das Gemisch filtriert, der verbliebene Feststoff mit 20 cm³ Dieselöl gewaschen und für die Polymerisation erneut in 20 cm³ Dieselöl resuspendiert.

10 Polymerisation:

Parallel hierzu wurde ein trockener mit Stickstoff gespülter 16 dm³-Kessel mit 4 kg Propan gefüllt und bei 30 °C 2,5 bar Wasserstoff sowie 4,5 bar Ethylen zudosiert. Der Reaktorinhalt wurde auf 70 °C aufgeheizt, 2 cm³ einer toluolischen Trimethylaluminium-Lösung über die Druckschleuse zugegeben und bei 100 Upm gerührt. Die Polymerisation wurde bei 250 Upm durch Zugabe des Katalysators über die Druckschleuse gestartet, die Polymerisationstemperatur durch Kühlen auf 70 °C geregelt und der Gesamtdruck durch Nachdosieren von Ethylen auf 33,5 bar konstant gehalten. Nach 1 h Polymerisationszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Isopropanol gestoppt und der Reaktor entspannt und geöffnet. Nach Trocknung des Produkts wurden 0,20 kg Wachs-Pulver mit einer VZ von 4,0 cm³/g erhalten. Die DSC-Schmelzenthalpie betrug 209,5 J/g. Die GPC-Analyse zeigte ein M_w/M_n von 1,4 bei einem M_w von 700 g/mol.

Beispiel 6

7 mg Bis(methylcyclopentadienyl)zirkondichlorid wurden analog zu Beispiel 1 in 20 cm³ toluolischer Methylaluminiumoxan-Lösung voraktiviert. Die Polymerisation gemäß Beispiel 1 wurde mit 0,5 bar Wasserstoff wiederholt, wobei während der Polymerisation ein Ethylen-Partialdruck von 6 bar kontinuierlich konstant gehalten und 4 g/h Wasserstoff diskontinuierlich in 60 Teilen nachdosiert wurden. Die Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

30 Beispiel 7 bis 10

Beispiel 6 wurde jeweils mit 7 mg der in Tabelle 1 zusammengestellten Metallocene wiederholt. Die Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

35 Herstellung von Dimesitylsilylbis(indenyl)zirkondichlorid

7 g Inden in 50 cm³ THF wurden unter Inertbedingungen bei 0 °C mit 24 cm³ Butyllithium (2,5 molar in Hexan) umgesetzt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, zu einer Lösung von 10 g Dimesityldichlorsilan in 40 cm³ THF zugetropft und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzung des Ansatzes mit Wasser, Extraktion mit Diethylether und Chromatographie mit Toluol/Hexan = 2/1 an SiO₂ wurden 3,28 g Dimesitylbis(indenyl)silan als Feststoff erhalten. MS (m/e, I rel%): 496 (100, M⁺); ¹H-NMR in CDCl₃: 2,22 ppm (12H, s), 2,27 ppm (6H, s), 3,40 ppm (4 H, s), 6,8 - 7,4 ppm (14 H, m).

Der Feststoff wurde in Diethylether gelöst und bei 0 °C langsam mit 5,8 cm³ Butyllithium (2,5 molar in Hexan) versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und Einengen der Suspension wurde das Lithiumsalz abfiltriert und mit Hexan nachgewaschen. 1,54 g Zirkontetrachlorid wurden mit 50 cm³ Methylenchlorid vermischt, auf -78 °C gekühlt und unter Rühren das isolierte Lithiumsalz zugegeben. Bei -20 °C wurde dann der Ansatz 2 h gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösemittel entfernt. Durch Extraktion mit Toluol/THF und Wäsche mit Hexan wurden 3,8 g Dimesitylsilylbis(indenyl)zirkondichlorid mit rac:meso = 3:1 gewonnen. ¹H-NMR in CDCl₃: 2,25 ppm (meso 6 H, s), 2,35 ppm (meso 12 H, s), 2,68 ppm (rac 6 H, s), 2,78 ppm (rac 12 H, s), 6,0 ppm (meso, 2 H, d), 6,08 ppm (rac, 2 H, d), 6,50 - 7,65 ppm (14 H, m).

Beispiel 11

55 7 mg Bis(indenyl)zirkondichlorid wurden analog zu Beispiel 1 voraktiviert. Parallel hierzu wurde ein trockener, mit Stickstoff gespülter 16 dm³-Kessel mit 5 kg Propan sowie 160 g Propylen gefüllt. 30 cm³ toluolische Methylaluminioxan-Lösung wurden über eine Druckschleuse zugegeben,

der Reaktor auf 70° C erwärmt, der Inhalt mit 250 Upm gerührt und 0,5 bar Wasserstoff sowie 4 bar Ethylen zudosiert. Die Polymerisation wurde durch Zugabe des Katalysators über die Druckschleuse gestartet. Die Polymerisationstemperatur wurde durch Kühlen auf 70° C geregelt, der Gesamtdruck durch Nachdosieren von Ethylen auf 32 bar konstant gehalten und Wasserstoff mit 4 g/h diskontinuierlich in 60 Schritten zugegeben. Nach 1 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Zugabe von Isopropanol beendet und der Reaktor entspannt und geöffnet. Nach Vakuumtrocknung des Produkts wurden 1,1 kg Copolymer-Wachs mit einer VZ von 18 cm³/g, einem Schmelzpunkt (DSC) von 120° C erhalten. Die DSC-Schmelzenthalpie betrug 243 J/g. Die Schmelzviskosität bei 140° C betrug 258 mPa.s. (Tabelle 2).

10 Beispiel 12

Beispiel 11 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß anstelle der toluolischen Methylaluminoxan-Lösung zur Aktivierung des Metallocens und zur Vorlage in den Reaktor die gleiche molare Menge einer Methylisobutylaluminoxan-Lösung in Heptan eingesetzt wurde.

15 Die Herstellung dieser 10 Gew.-% Heptan-Lösung erfolgte gemäß Beispiel 7 aus EP 442 300. Die GC-Analyse der bei der vollständigen Hydrolyse einer Probe entstehenden Gase ergab 12,5 mol-% i-Butan und 87,5 mol-% Methan.

Die Polymerisation ergab 650 g Copolymer einer VZ von 11 cm³/g und einem DSC Schmelzpunkt von 117° C. (Tabelle 2)

20 Beispiel 13

6,25 mg Bis(indenyl)zirkondichlorid wurden wie in Beispiel 5 zur Herstellung des Katalysators auf geträgertem Aluminoxan eingesetzt und dann analog zu Beispiel 11 zur Copolymerisation verwendet, wobei 25 auf weiteres Methylaluminoxan verzichtet und stattdessen 5 mmol Triisobutylaluminium in Heptan im Reaktor vorgelegt wurden. Die Polymerisation ergab 1,0 kg Copolymer mit einer VZ von 25 cm³/g und einem DSC Schmelzpunkt von 116,2° C. (Tabelle 2)

Beispiele 14 und 15

30 Beispiel 11 wurde jeweils mit 7 mg Bis(methylcyclopentadienyl)zirkondichlorid und 6 mg Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkondichlorid wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiele 16 bis 18

35 Beispiel 11 wurde wiederholt, wobei steigende Mengen Propylen vorgelegt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Das Produkt aus Beispiel 18 enthielt nach ¹³C-NMR 7,5 mol-% Propylen, bei einer Kristallinität, berechnet aus der Schmelzwärme, von ca. 53%. Das Produkt entstand als nicht-verklumptes Pulver, der Reaktor war frei von Belägen. Selbst derart niedrig-kristalline Produkte blieben in 40 Propan ungelöst.

Beispiele 19 bis 26

Das Beispiel 11 wurde wiederholt, wobei anstelle von Propylen die in Tabelle 3 angegebene Menge und 45 Art eines anderen Comonomeren (1-Hexen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten) flüssig vorgelegt wurde. Die Polymerisation wurde dann bei Verwendung von ca. 7 mg des in Tabelle 3 angegebenen Metallocens gestartet. Die entstehenden Wachse waren feste Pulver mit einer Schüttdichte von 300 bis über 400 g/dm³. Die Katalysator-Ausbeuten und die analytischen Daten der Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

50 Beispiel 27

Analog zu Beispiel 11 wurden 6,5 mg des Katalysators A voraktiviert und der Reaktor vorbereitet, wobei 89 cm³ Propylen und zusätzlich 160 cm³ 4-Methyl-1-penten eingefüllt wurden. Die Polymerisation wurde bei 70° C wie in Beispiel 11 durchgeführt. Das nach 1 h entstandene Terpolymer-Wachs hatte eine VZ von 55 21,3 cm³/g, einen Schmelzpunkt von 114,6° C, eine Schmelzwärme von 185 J/g und eine Schüttdichte von 485 g/dm³. Das ¹³C-NMR zeigte einen Einbau von 3,6 mol-% Propylen und 0,2 mol-% 4-Methyl-1-penten. Die Katalysator-Ausbeute betrug 71 kg/mmol Zr.

Tabelle 1

Beispiel	Kat.	KA	VZ	Smv	T _m	H _I
6	A	32,6	33	1320	130	280
7	B	36	23	1150	128	279
8	C	33	32	3090	129	278
9	D	40	45	13084	130	271
10	E	28	29	2040	129	275

Tabelle 2

Beisp.	Kat.	g C ₃	KA	VZ	mol% C ₃	Smv	T _m	H _I
11	F	160	57,7	18	1,9	258	120	243
12	F	160	32	11	3,0	68	117	231
13	G	160	73	25	3,3	1090	116	215
14	A	160	38	23	1,0	965	124	236
15	B	160	56	24	1,5	840	123	237
16	F	250	74	22	3,2	700	117	206
17	F	375	40	14	4,8	170	112	195
18	F	500	18	11	7,5	90	106	155

Tabelle 3

Beisp.	Kat.	Comonom cm ³	KA	VZ	mol%	Smv	T _m	H _I
19	H	150 C ₆	31,5	40	1,46	8000	125	161
20	H	350 C ₆	46,8	38	3,2	6400	115,4	122
21	B	300 C ₆	54	18,1	0,8	300	123	232
22	A	680 C ₆	51	21,3	1,5	550	121	206
23	H	300 C ₄	53	35	3,1	4600	117	162
24	B	600 C ₄	49	22	1,6	650	120,5	192
25	H	300 4M1P	24,2	47	2,2	15700	117,9	156
26	B	700 4M1P	49	20,7	0,9	490	125	228

Legende zu Tabellen 1 bis 3

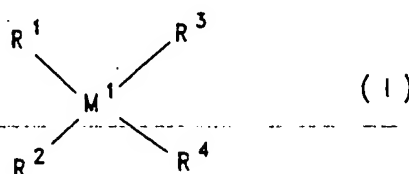
Katalysatoren:

- A: Bis(methylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 B: Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 C: Bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirkondichlorid,
 D: Dimesitylsilyl-bis(indenyl)zirkondichlorid,
 E: Bis-(tetrahydroindenyl)zirkondichlorid,

F:	Bis(indenyl)zirkondichlorid,
G:	Bis(indenyl)zirkondichlorid geträgert auf MAO/SiO ₂ ,
H:	Ethylenbis(1-indenyl)zirkondichlorid;
Comonomer:	C6: 1-Hexen, C4: 1-Buten, 4M1P: 4-Methyl-1-penten;
5 KA:	kg Wachs/mmol Zr;
VZ:	Viskositätszahl [cm ³ /g];
mol% C3:	mol% Propylen gemäß ¹³ C-NMR;
Smv:	Schmelzviskosität [mPa.s] bei 140 ° C;
T _m :	Schmelzpunkt [° C] nach DSC;
10 H _f :	Schmelzwärme [J/g] nach DSC

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefinwachses durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen oder Diolefinen bei einer Temperatur von -40 bis 100 ° C, bei einem Druck von 0,5 bis 120 bar, in Suspension und in Gegenwart eines Katalysators bestehend aus einem Metallocen und einem Cokatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I



25

ist, worin M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₁₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₁₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten, R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, welcher mit dem Zentralatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann, oder einer der Reste R³ und R⁴ ein substituiertes Stickstoffatom ist, und als Suspensionsmittel niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 C-Atomen oder niedrigsiedende halogenierte Kohlenwasserstoffe dienen.

35

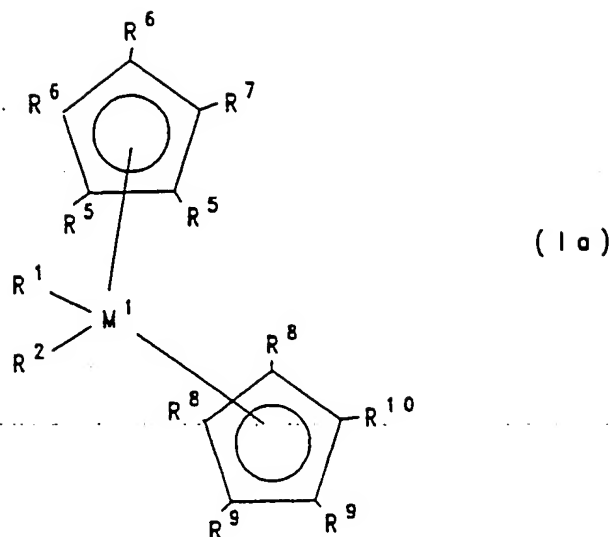
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel Ia

40

45

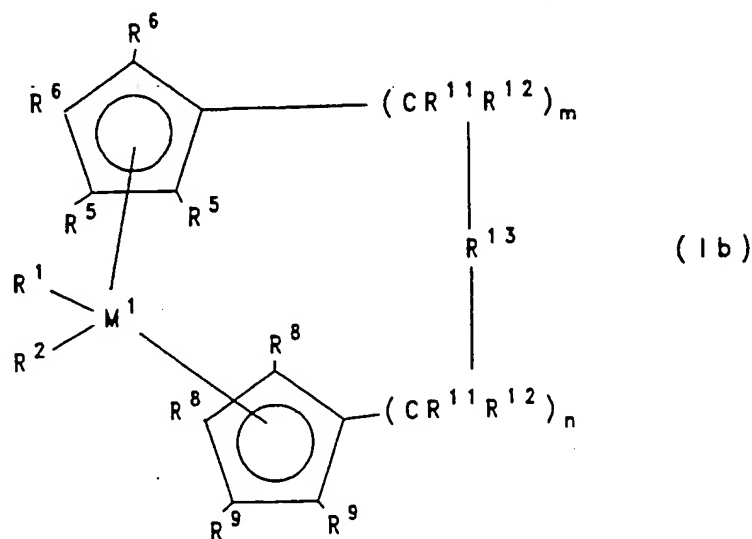
50

55

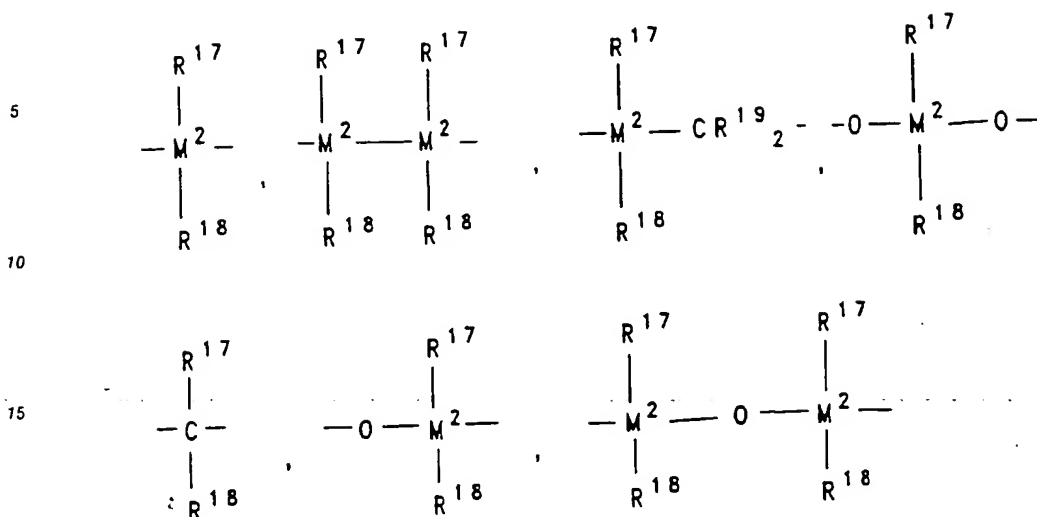


ist, worin R^1 und R^2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe oder einen $-NR^{16}_2$ -, $-SR^{16}$ -, $-OSiR^{16}_3$ -, $-SiR^{16}_3$ -, oder $-PR^{16}_2$ -Rest bedeuten, worin R^{16} eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder C_6 - C_{10} -Arylgruppe, oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom ist, oder je zwei benachbarte Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 oder R^{10} mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel Ib

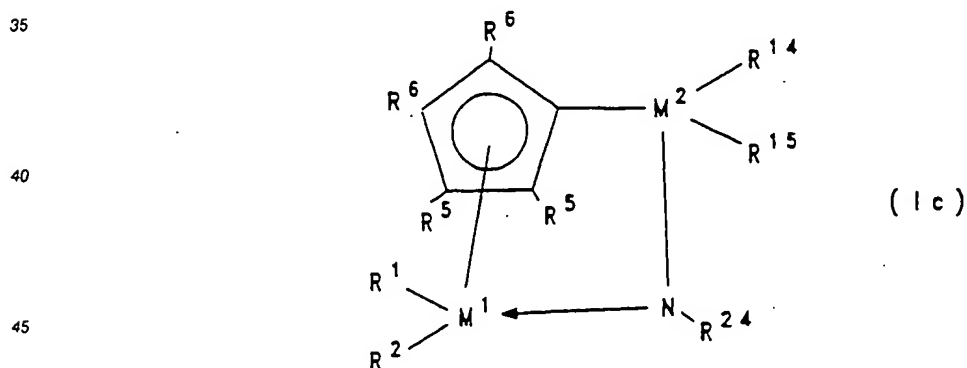


ist, worin R^1 und R^2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, R^5 , R^6 , R^8 , R^9 und R^{16} die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben, R^{13}



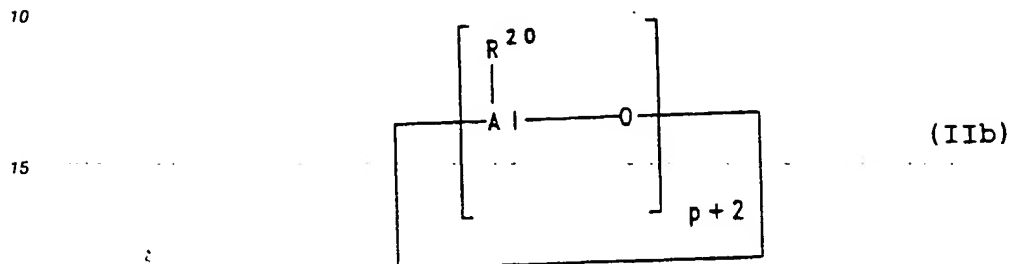
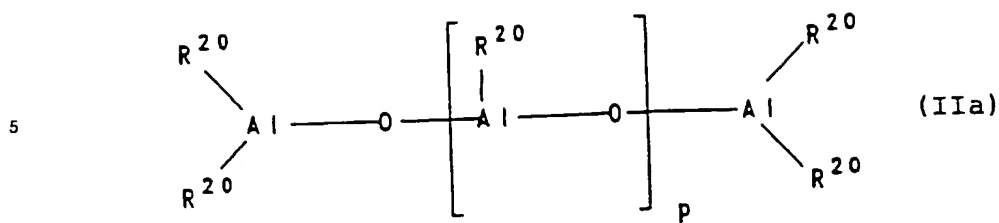
= BR^{17} , = AlR^{17} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, = NR^{17} , =CO, = PR^{17} oder = $P(O)R^{17}$, wobei R^{17} , R^{18} und R^{19} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₃₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R^{17} und R^{18} oder R^{17} und R^{19} jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, M^2 Silizium, Germanium oder Zinn sind, und R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und die für R^{17} genannte Bedeutung haben. m und n gleich oder verschieden und null, 1 oder 2 bedeuten, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel



ist, worin R^1 und R^2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, R^5 und R^6 die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben, M^2 die in Anspruch 3 genannte Bedeutung hat, R^{14} und R^{15} die Bedeutung von R^{17} und R^{18} haben, und R^{24} die Bedeutung von R^{17} hat.

5. Verfahren nach Anspruch 1, daß der Cokatalysator ein Aluminoxan der Formel IIa für den linearen und /oder Formel IIb für den cyclischen Typ



20 ist, worin R^{20} gleiche oder verschiedene C_1 - C_6 -Alkylgruppen bedeutet und p eine ganze Zahl von 4 bis 30 ist.

- 25
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Suspensionsmittel Propan oder Butan ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Suspensionsmittel Propan ist.
- 30
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator einsetzt, welcher sich auf einem Trägermaterial befindet.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ethylen, Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten oder Hexen polymerisiert werden.
- 35
10. Polyethylenwachs, bestehend zu 100 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Ethyleneinheiten und zu 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten oder 1-Hexen ableiten, mit einer Molmasse M_w von ca. 500 bis ca. 50000, einer Molmassenverteilung M_w/M_n von ca. 1 bis 10, mit einer Viskositätszahl von 2 bis 100 cm^3/g , hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.
- 40
11. Polypropylenwachs, bestehend zu 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Propyleneinheiten und zu 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von Ethylen oder einem anderen Olefin ableiten, mit einer Molmasse M_w von 1000 bis 50000 g/mol, einer Polydispersität M_w/M_n von 1,5 bis 5,0, einer Viskositätszahl von 2 bis 100 cm^3/g , einem Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, einen Tropfpunkt von 60 bis 150°C, einer Schmelzviskosität von 100 bis 80000 mPa.s bei 170°C und einer statistischen Verteilung der Comonomereinheiten in der Polymerkette, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.
- 45
- 50
- 55

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.